云 南 植 物 研 究 1994; 16 (3): 305—308
Acta Botanica Yunnanica

红金耳环的化学成分

丁智慧 姚丽红① 陈宗莲 丁靖垲
（中国科学院昆明植物研究所植物化学开研究实验室，昆明 650204）

摘要 从红金耳环（*Asarum petelotii* O.C.Sm）的全草中分离得到 5 个化合物，经光谱鉴定，其中 1 个为新的马兜铃内酰胺生物碱-7-甲氧基马兜铃内酰胺 IV（1），其他为 1，2，3，4-四甲氧基-5-烯丙基苯（2），β-谷甾醇（3），胡萝卜甙（4）及芹菜脑（5）。马兜铃内酰胺生物碱系首次从细辛属植物中获得。用气相色谱及色谱／质谱法，分别对红金耳环的茎叶精油及根精油进行了定性定量分析。根油中鉴定了 36 个化合物，主要成分为 β-雪松烯，1，2，3，4-四甲氧基-5-烯丙基苯及芹菜脑；茎叶油中鉴定了 44 个化合物，主要成分为榄香脂素，1，2，3，4-四甲氧基-5-烯丙基苯及芹菜脑。

关键词 红金耳环，7-甲氧基马兜铃内酰胺Ⅳ，1，2，3，4-甲氧基-5-烯丙基苯，精油

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF ASARUM PETELOTII

DING ZHi-Hui, YIAO Li-Hong, CHEN Zong-Lian, DING Jing-Kai
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,* Kunming 650204)

Abstract A nwe aristoloactam alkaloid, 7-methoxyaristololactamⅣ (1) together with 1,2,3,4-tetramethoxy-5-allyl benzene (2),β-sitosterol(3), daucosterol(4) and apiole(5) were isolated from *Asarum petelotii,* they were identified by spectra data analysis. It noted that the aristololactam alkaloid was first time obtained from the genus *Asarum*. By means of GC& GC／MS, the essential oils individually from leaves and roots were seperatively analyzed qualitatively and quantitatively. 36 compounds were identified in the roots essential oil, the main constituents were β-himaehalene, 1,2,3,4-tetramethoxy-5-allyl benzene and apiole. 44 compounds were idetified in the leaves oil, the main components were elemicine, 1,2,3,4-tetramethoxy-5-allyl benzene and apiole.

Key words *Asarum petelotii,* 7-methoxyaristololactam Ⅳ, 1,2,3,4-tetramethoxy-5-allyl benzene, Essential oil

红金耳环（*Asarum petelotii* O.C.Sm）为马兜铃科（Aristolochiaceae）细辛属植物，产于云南南部，在越南也有分布，全草入药[1]。细辛为发表散寒、祛痰镇咳、祛风止痛的常用中药。

从红金耳环全草中，分离得到 5 个化合物，经光谱鉴定，其中 4 个分别为 1，2，3，4-四甲氧基-5-烯丙基苯（2），β-谷甾醇（3），胡萝卜甙（4）及芹菜脑（5）。另 1 个为新的马兜铃内酰胺生物碱，

①云南中医学院九二届毕业生，现在楚雄州药检所工作。

1993-09-29 收稿

其结构推定如下。

化合物 1, $C_{19}H_{15}NO_6$(M^+m／z 353) 黄色针晶; ^{13}C NMR 谱示分子中有 3 个甲氧基,1 个次甲二氧基, 14 个芳环碳原子及 1 个羰基碳原子; 从^1H NMR 谱中获得下列信号: 3.90(3H, s), 3.94(3H, s), 3.96(3H,s)示分子中有 3 个甲氧基, 6.45(2H, s)为 1 个次甲二氧基; 7.16(lH, s), 7.56(lH, s), 7.77(lH, s)为 3 个芳环质子; 10.68(lH,s) 示分子中存在有 1 个 NH。IR 3300—3090(N-H), 1690(C=O), 1600, 1480(Ar), 1275(C-N 或 N-H),1040(C-O-C), 928(-O-CH_2-O-)显示含仲氨基、羰基、芳环及次甲二氧基, 不含羧酸基。其紫外光谱与马兜铃内酰胺类生物碱[2] 相似, 比较化合物 1 和马兜铃内酰胺化合物的^1H NMR 数据[2,3] (表 2), 表明化合物 1 与马兜铃内酰胺Ⅳ(6) 和 9-甲氧基马兜铃内酰胺Ⅳ(7)具有相同的基本骨架。EI-MS 分子离子峰 m／z 353, 比文献报道的化合物 6 的分子量多 30 质量单位而与化合物 7 相同[2,3]; ^1H NMR 谱比 6 多 1 个甲氧基的信号, 比较 1 和 7 的^1H NMR 谱, δ7.16(lH,s), 7.56(lH, s), 7.77(lH, s)示该甲氧基不在 9 位而是在 7 位。从而推定化合物 1 的结构为 7-甲氧基马兜铃内酰胺Ⅳ。马兜铃内酰胺类生物碱主要存在马兜铃属植物中, 此类化合物为首次在细辛属植物中获得。

用水蒸汽蒸馏法分别从红金耳环的根及茎叶得到的精油,经气相色谱和色谱／质谱进行定性定量分析, 根油中鉴定了 36 个化合物,主要成分为 β-雪松烯,1,2,3,4-四甲氧基-5-烯丙基苯及芹菜脑;茎叶油中鉴定了 44 个化合物,主要成分为榄香脂素,1,2,3,4-四甲氧基-5-烯丙基苯及芹菜脑(表 1)。

表 1 红耳金环精油的化学成分

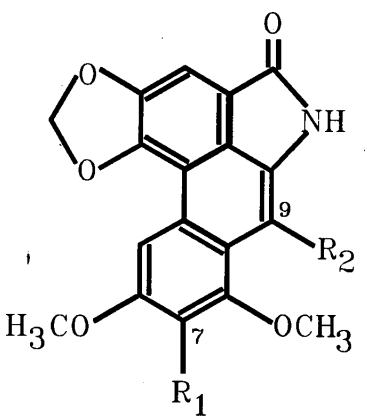
Table 1 The chemical constituents of essential oils from *Asarum petelotii*

No	compound	content (%) roots oil	content (%) leaves oil	No	compound	content (%) roots oil	content (%) leaves oil
1	α-thujene		0.01	27	α-bergamotene	0.43	0.02
2	α-pinene	0.05	3.11	28	β-elemene	0.63	0.06
3	camphene	0.02	1.92	29	α-cedrene	0.04	0.03
4	sabinene	0.01	0.09	30	δ-selinene	0.11	0.05
5	β-pinene	0.19	1.94	31	β-caryophyllene	0.16	0.04
6	α-phyllendrene	0.01	0.03	32	β-bergamotene	2.51	0.26
7	limonene	0.01	0.07	33	α-guaiene		0.20
8	cis-β-ocimene	0.13	0.61	34	α-humulene		0.04
9	1,8-cineole	0.06	0.11	35	α-patchoalene		0.06
10	trans-β-ocimene	0.15	0.58	36	cuparene		1.26
11	carene-4		0.01	37	γ-elemene		0.21
12	terpinelene		0.01	38	δ-guaiene		0.33
13	linalool	0.01	0.02	39	cis-β-farnesene	1.34	
14	isobutyl caproate	0.01		40	trans-β-farnesene	2.11	
15	borneol	0.03	2.54	41	β-himachalene	20.72	
16	terpine-4-ol		0.16	42	myristicin	3.90	0.77
17	α-terpineol		0.03	43	elemicin	0.27	26.44
18	isoamyl caprylate	0.03	0.01	44	nerolidol	2.34	
19	2,4,5-trimethyl acetophenone		0.02	45	1,2,3,4-tetramethoxy -5-allyl benzene	15.00	21.49
20	bornyl formate		0.02				
21	isobornyl acetate		0.02	46	isoelemicin		0.05
22	bornyl acetate	0.05	0.17	47	isoapiole	2.52	1.88
23	safrole	0.02	0.03	48	trans-asarone		0.11
24	δ-elemene	0.06	0.03	49	apiole	30.42	28.60
25	terpinyl acetate	0.90	0.09	50	farnesol	0.11	
26	α-copaene	0.04	0.01	51	ethyl palmitate	0.15	

表 2 化合物 7-甲氧基马兜铃内酰胺Ⅳ (1), 马兜铃内酰胺Ⅳ(6)[2], 9-甲氧基马兜铃内酰胺Ⅳ(7)[3]的 ^{1}HNMR 数据

Table 2 ^{1}H NMR chemical shifts of 7-methoxyaristololactam Ⅳ(1). aristololactamⅣ (6) and 9-methoxyaristololactamⅣ (7)

Porotons	Compounds		
	1	6	7
H-2	7.56(1H,s)	7.62(1H,s)	7.64(1H,s)
H-5	7.77(1H,s)	7.65(1H,d)	7.62(1H,d)
H-7	–	6.82(1H,d)	6.90(1H,d)
H-9	7.16(1H,s)	7.82(1H,s)	–
OCH_2O	6.45(2H,s)	6.48(2H,s)	6.46(2H,s)
MeO-6	3.94(3H,s)	3.94(3H,s)	3.95(3H,s)
MeO-7	3.90(2H,s)	–	–
MeO-8	3.96(3H,s)	4.01(3H,s)	3.87(3H,s)
MeO-9	–	–	3.82(3H,s)
NH	10.68(1H,s)	10.64(1H,s)	10.90(1H,s)



1: $R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$

6: $R_1 = R_2 = H$

7: $R_1 = H$, $R_2 = OCH_3$

实验部分

熔点用 Kofler 显微熔点测定仪测定, 温度计未较正; 折光率用 Zeiss 阿贝折光仪测定; 紫外光谱用 UV-210A 型紫外光谱仪测定; 红外光谱 PE-577 型红外光谱仪测定; 质谱用 Finnigan-4510 型质谱仪测定, EI-70eV;^{1}H NMR 和^{13}C NMR 用 Brucker AM-400 型超导核磁共振仪测定, TMS 内标。

红金耳环新鲜全草 3.1kg, 用甲醇于室温浸泡 4 次, 溶剂收至小体积, 加水, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。石油醚部分回收溶剂后, 得 26.6g。经硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 得到化合物 1(32mg), 2(420mg), 3(237mg), 4(53mg), 5。各化合物经纯化后, 分别进行光谱分析。

新鲜的红金耳环根和茎叶, 分别用溶剂萃取蒸馏法进行水蒸汽蒸馏, 得到黄色透明精油。根油得率为 0.39%(n_D^{24}1.5251);茎叶油得率为 0.23%(n_D^{24}1.5205)。精油未经任何处理, 直接进行气相色谱及色谱／质谱分析。

气相色谱: 岛津 GC-9A; SE-54 石英毛细管柱(30m×0.25 mm) (美国 J & W 公司); 柱温 80—200℃; 程序升温 3℃／min; 进样温度 230℃; 进样量 0.2μL; 分流比 50:1; FID 检测; 用 CR-3A 做面积归一化法定量。

色谱／质谱: 仪器为 Finnigan 4510 GC／MS／DS; 色谱条件同上; EI;电子能量 70eV, 灯丝电流 0.25 mA; 倍增器电压 1200V。

数据处理使用 INCOS 系统。各分离组分首先通过 NIH／EPA／MSDB 计算机谱库(美国国家标准局 NBB LIBRARY 谱库)进行检索, 并参照有关文献[4]对各质谱图进行解析来确认。

化合物 1 黄色针晶(丙酮, 0.0010%); mp 296—298℃; $C_{19}H_{15}NO_6$; IRν_{max}^{KBr}(cm^{-1}): 3300—3090, 1690, 1600, 1480, 1275, 1040, 928; UVλ_{max}^{EtOH}(logε):213(4.42), 237(4.45), 274(4.39), 288(4.45), 299(4.43), 341(3.89), 398(3.87);^{1}H NMR(CD_3SOCD_3)δ:3.90(3H, s, OCH_3), 3.94(3H, s, OCH_3), 3.96(3H, s, OCH_3), 6.25(2H, s, OCH_2O), 7.16(1H, s, 9-H), 7.56(1H, s, 2-H), 7.77(1H, s, 5-H);^{13}C NMR(CD_3SOCD_3)δ:124.9(C-1), 105.2(C-2), 148.9(C-3), 146.5(C-4), 120.4(C-4a), 122.9(C-5a), 104.2(C-5), 151.4(C-6), 141.6(C-7), 148.4(C-8), 110.7(C-8a), 98.1(C-9), 133.6(C-10), 168.0(C=O), 103.2(OCH_2O), 60.7(OCH_3), 61.3(OCH_3), 55.7(OCH_3); MS m/z(%): 352(M^+, 100), 338(16), 323(10), 308(2), 295(7), 280(3), 252(10), 224(5), 177(4)。

化合物 2 黄色油状液体(0.0135%), n_D^{24}1.5169;$C_{13}H_{18}O_4$;IRν_{max}^{nujol}(cm^{-1}):3068, 3035—2847, 2820(d), 1680, 1630, 1485, 1457, 1410, 1403, 1385, 1228, 1193, 1124, 1075, 1009, 910, 870, 830; ^{1}H NMR($CDCl_3$)δ: 3.35(d, J=6, 4Hz, H-1′), 3.79(3H, s, OCH_3), 3.81(3H, s, OCH_3), 3.87(3H, s, OCH_3), 3.92(3H, s, OCH_3), 5.06(1H, brd, J=10.0Hz, Hb-3′), 5.09(1H, dd, J=18, 8, 1.7Hz, Ha-3′), 5.95(H, m, H-2′), 6.45(1H, s, H-6); ^{13}C NMR($CDCl_3$)δ: 149.1(C-1), 141.1(C-2), 146.8(C-3), 145.0(C-4), 127.6(C-5), 107.4(C-6), 33.8(C-1′), 137.0(C-2′), 115.3(C-3′), 55.8(2×OCH_3), 60.6(OCH_3), 60.7(OCH_3); MS m/z(%): 238(M^+, 100), 223(23), 192(12), 191(11), 163(14), 109(13), 与1, 2, 3, 4-四甲氧基-5-烯丙基苯质谱图[4]一致。为1, 2, 3, 4-四甲氧基-5-烯丙基苯。

化合物 3 无色片状结晶(丙酮, 0.0076%), mp135—137℃; $C_{29}H_{50}O$。MS, IR 谱与 β-谷甾醇标准品一致, Rf 值与已知标准品相同, 混合熔点不下降。为 β-谷甾醇。

化合物 4 白色无定性粉末(甲醇, 0.0017%), mp 295—296℃; $C_{35}H_{60}O_6$。其^{13}C NMR, ^{1}H NMR, MS, IR 谱与胡萝卜甙标准品一致, Rf 值与已知标准品相同, 混合熔点不下降。为胡萝卜甙。

化合物 5 黄色油状液体; n_D^{24}1.5259。经气相色谱和色谱/质谱定性定量分析, 主要成分为芹菜脑(80.9%)及异芹菜脑(12.9%)。

致谢 本文全部光谱数据由本室物理分析仪器组测定。

参 考 文 献

〔1〕中国科学院中国植物志编辑委员会.中国植物志第二十四卷, 北京:科学出版社, 1988. 195.

〔2〕Horacio A. Priestap. Seven aristololactams from Aristolochia argentina. *Phytochemistry*, 1985, **24**(4): 849—852.

〔3〕Peter J. Houghton. Muzaffer Ogutveren.Aristolochia acid and aristolactams from Aristolochia auricularia. *Phytochemistry*, 1991, **30**(1): 253—254.

〔4〕Heller S R, George W A. EPI/NIH mass spectral data base. Vol.1—2, sup.1, Washington: USGPO, 1980.